

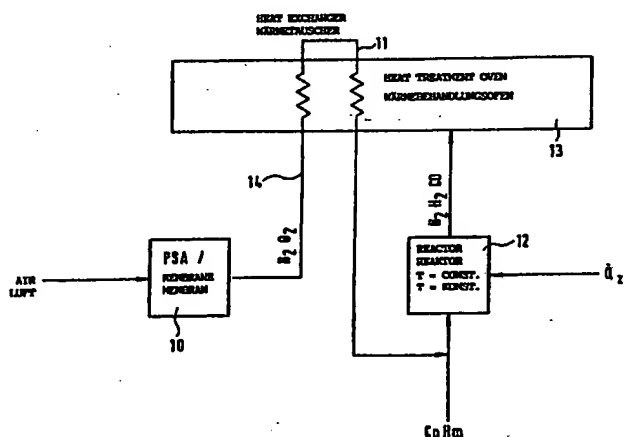


**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : <b>C21D 1/76</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 93/21350</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>28. Oktober 1993 (28.10.93)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/00749</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>27. März 1993 (27.03.93)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 12 307.0      13. April 1992 (13.04.92)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>MES-SER GRIESHEIM GMBH [DE/DE]; Hanauer Landstr. 330, D-6000 Frankfurt/Main 1 (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder, und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : <b>GROSS, Gerhard [DE/DE]; Bengelbruchstr. 34, D-4156 Willich 4 (DE). VET-TER, Johannes [DE/DE]; Montessoristr. 11, D-4005 Meerbusch 2 (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>CZ, HU, JP, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: **METHOD OF PRODUCING A PROTECTIVE OR REACTIVE GAS FOR THE HEAT TREATMENT OF METALS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SCHUTZ- ODER REAKTIONSGASES FÜR DIE WÄRMEBEHANDLUNG VON METALLEN**



(57) Abstract

Nitrogen produced by non-cryogenic methods, such as those using pressure-change adsorption or membrane installations, cannot owing to its high oxygen content of about 0.1 to 5 % V/V, be used for the heat treatment of metals, or can only be used to a limited degree. The invention proposes an endothermic catalytic conversion of the oxygen contained in the nitrogen by means of hydrocarbons to give a protective gas which is suitable for the heat treatment of metals.

(57) Zusammenfassung

Nicht cryogenerzeugter Stickstoff, wie z.B. mit Druckwechseladsorptions- oder Membrananlagen hergestellt, kann aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes, von ca. 0,1 bis 5 vol.% nicht, oder bedingt für die Wärmebehandlung von Metallen eingesetzt werden. Gemäß der Erfindung wird durch eine endotherme katalytische Umwandlung des Restsauerstoffes mittels Kohlenwasserstoffen ein Schutzgas hergestellt, das für die Wärmebehandlung von Metallen geeignet ist.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Herstellung eines Schutz- oder Reaktionsgases für die Wärmebehandlung von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schutz- oder Reaktionsgases für die Wärmebehandlung von Metallen.

- 5 Wärmebehandlungen von metallischen Werkstücken werden in den bekannten Wärmebehandlungsöfen unter einer Schutz- bzw. Reaktionsgasatmosphäre durchgeführt. Die Gasatmosphäre besteht überwiegend aus der Inertgas-
- 10 komponente Stickstoff mit unterschiedlichen Anteilen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Wasserstoff dient dazu, Verunreinigungen, die in den Ofenraum eingedrungen sind, wie z.B. Sauerstoff an Wasserstoff zu binden, während mittels CO der Kohlenstoffpegel in der Schutzgasatmosphäre eingestellt wird, um z.B.
- 15 eine Randentkohlung bei kohlenstoffhaltigen Stählen zu vermeiden.

Nach dem Stand der Technik wird die Inertgaskomponente Stickstoff in Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlagen in

20 sehr reiner Form mit einem Sauerstoffgehalt  $< 10$  vpm gewonnen und verflüssigt. Der flüssige Stickstoff wird in vacuumisolierten Tanks beim Verbraucher gespeichert.

- 25 Die Reaktivgaskomponenten  $H_2$  und CO werden entweder ebenfalls im Druckbehälter gespeichert bzw. vor Ort durch Spaltung von Methanol oder durch endotherme Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mit Luft erzeugt. Durch Mischung mit cryogenem Stickstoff wird eine sehr
- 30 reine Schutzgasatmosphäre, d.h. niedriger Taupunkt und geringe  $CO_2$ -Konzentration mit der gewünschten Zusammensetzung hergestellt.

- 2 -

Neben der Tieftemperaturluftzerlegung kann Stickstoff heute auch durch adsorbtive bzw. permeative Verfahren aus der Luft gewonnen werden. Dieser Stickstoff wird nach dem Druckwechseladsorptions- (PSA) oder Membran-  
5 verfahren hergestellt.

Der Einsatz eines derart erzeugten Stickstoffs in der Wärmebehandlung z.B. zum Blankglühen und Kohlungsneutralglühen ist wegen des verfahrensbedingten Restsauerstoffgehaltes von ca. 0,1 bis 5 Vol.% Sauerstoff weitgehend eingeschränkt. Diese hohe Sauerstoffkonzentration bewirkt eine Oxidation bzw. Verzunderung des Metalls und eine Entkohlung von z.B. kohlenstoffhaltigen Stählen. Beim Blankglühen von allen Metallen  
10 sind Sauerstoffgehalte im Schutzgas < 10 vpm notwendig.  
15

Nicht cryogen erzeugter Stickstoff muß deshalb nachgereinigt werden. Bei den bekannten Nachreinigungsverfahren ist die Sauerstoffumsetzung mit Wasserstoff mittels Palladium- oder Kupferoxidkatalysator Stand der  
20 Technik.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Entfernung des gebildeten Wasserdampfes durch Trocknung oder Adsorption und der notwendige Einsatz des relativ teuren  
25 Wasserstoffes.

Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von Erdgas oder Propan zum nicht cryogen erzeugten Stickstoff und Einleiten dieses Gemisches in den heißen Teil der  
30 Wärmebehandlungsanlage. Dies führt zur Bildung von Wasserdampf und Kohlendioxid im Ofen. Es besteht außerdem die Gefahr einer nicht sofortigen und vollständigen Umsetzung des Sauerstoffs. Sowohl Wasserdampf, Kohlendioxid wie auch freier Sauerstoff führen  
35 zur bekannten Oxidation/Verzunderung und Entkohlung

- 3 -

der Metalle.

Bei anderen Wärmebehandlungsverfahren, wie z.B. dem Aufkohlen, wird der C-Pegel nicht nur durch den Sauerstoffgehalt im verunreinigten Stickstoff von ca. 0,1 bis 5 Vol.% Sauerstoff, sondern auch durch den zwangsläufig entstehenden Wasserdampf erniedrigt. Dies führt zu einer geringen Aufkohlungstiefe, die durch eine längere Aufkohlungszeit kompensiert werden muß.

10

Die bestehenden Sauerstoff-Nachreinigungsverfahren oder Umwandlungsverfahren sind damit entweder zu aufwendig oder erzeugen ein für die meisten Wärmebehandlungsverfahren nicht geeignetes Schutzgas.

15

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, den Sauerstoff im verunreinigten Stickstoff derart umzuwandeln, daß ein für die Wärmebehandlung geeignetes Schutzgas entsteht.

20

Ausgehend von dem im Oberbegriff des Anspruches 1 genannten Stand der Technik ist diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen.

25

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß der für die endotherme Reaktion notwendige Sauerstoffgehalt von ca. 15 Vol.% bis auf 0,1 Vol.% abgesenkt werden kann. Der notwendige Sauerstofffaktor variiert je nach gewünschter Schutzgasqualität zwischen  $0,1 \leq \lambda \leq 0,3$ . Bei einem Sauerstofffaktor  $\lambda = 0,25$  ermöglichen Katalysatoren eine vollständige Umsetzung des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit

35

- 4 -

zu vernachlässigenden Anteilen an  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf. Auch bei dem sehr niedrigen Sauerstoffgehalt von 0,1 Vol.% im Stickstoff ist eine vollständige Umwandlung zu  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , sowie niedrigen  $\text{CO}_2$ -,  $\text{O}_2$ -Konzentration und einen tiefen Taupunkt möglich. Damit entfällt auch die zusätzliche Bereitstellung notwendiger Reaktionsgase. Bei einem Sauerstofffaktor von  $\lambda < 0,25$  liegt Restmethan aufgrund Sauerstoffmangels vor. Der für die Wärmebehandlung u.U. gewünschte Methananteil kann damit auch durch Wahl des Sauerstofffaktors eingestellt werden. Dieser Sauerstoffmangel kann bei einer PSA-Anlage auch verfahrensbedingt eintreten. Denn bei Reduzierung der Durchsatzleistung wird gleichzeitig der Sauerstoffgehalt reduziert. Eine Methanmengenregelung ist deshalb nicht notwendig.

Bei Sauerstoffgehalten  $X > 5$  Vol.% im nicht cryogen erzeugten Stickstoff wird der Sauerstoff mit dem oben beschriebenen Verfahren vollständig in die für die Wärmebehandlung erwünschten Schutzgaskomponenten umgewandelt. Bei einem Katalysator wie Nickel, Platin, Palladium oder Rhodium ist die Zusammensetzung des Schutzgases eine Funktion der Prozeßtemperatur  $T$ , der Sauerstoffkonzentration  $X$  im Stickstoff und des Sauerstofffaktors  $\lambda$ .

PSA- $\text{N}_2$ -Anlagen arbeiten bei Restsauerstoffgehalten im Stickstoff von ca. 2 bis 5 Vol.% im wirtschaftlichen Optimum. Im Temperaturbereich von  $600^\circ\text{C} < T < 1.000^\circ\text{C}$  wird z.B. ein mit 3 Vol.% Sauerstoff verunreinigter Stickstoff bei stöchiometrischer Umsetzung mit Erdgas, (Methan), d.h.  $\lambda = 0,25$ , in ein Schutzgas mit folgender Gaszusammensetzung umgewandelt:

$4 < \text{H}_2 \text{ Vol.}\% < 15$ ;  $1 < \text{CO Vol.}\% < 7$ ;  
 $0,4 < \text{CH}_4 \text{ Vol.}\% < 3$ ;

- 5 -

$$0 < \text{CO}_2 \text{ Vol.}\% < 1; - 31 < \text{TP } ^\circ\text{C} < + 18$$

Im Temperaturbereich 900 bis 1.000 °C entspricht die sich einstellende Schutzgaszusammensetzung einem qualitativ hochwertigen Monogas, wie es z.B. für das Kohlungsneutralglühen von unlegierten und niedriglegierten Metallen benötigt wird.

Bei einer niedrigen Prozeßtemperatur von z.B. 600 °C erhöht sich der Taupunkt auf + 18 °C und die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf 1,0 Vol.%. Ein solches Schutzgas ist für die Wärmebehandlung von Buntmetallen ideal geeignet.

Höhere CO- und H<sub>2</sub>-Konzentrationen werden durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Stickstoff erreicht. Die höhere Sauerstoffkonzentration im N<sub>2</sub> kann verfahrensbedingt durch Erhöhung der Durchsatzleistung der PSA- oder Membrananlage eingestellt werden. Alternativ kann die höhere Sauerstoffkonzentration vor dem Reaktor auch durch Zumischen von Luft zum nicht cryogenen Stickstoff realisiert werden.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 einen mit dem Katalysator gefüllten beheizten Reaktor der außerhalb des Wärmebehandlungsofens angeordnet ist.

Fig. 2 einen mit dem Katalysator gefüllten beheizten Reaktor der in den Wärmebehandlungsofen integriert ist.

Fig. 3 einen mit dem Katalysator gefüllten Reaktor der in den Wärmebehandlungs-  
ofen integriert und von diesem be-  
heizt wird.

5

Die Luft wird einer Druckwechseladsorptions- oder Membrananlage 10 zugeführt und in die Komponenten Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Der aufgrund einer unvollständigen Trennung hierbei vorhandene Restsauerstoffgehalt im Stickstoff beträgt in Abhängigkeit vom  
10 Durchsatz 0,1 bis 5 Vol.%. Druckwechseladsorptionsanlagen 10 arbeiten bei Restsauerstoffgehalten im Stickstoff von ca. 2 bis 5 Vol.% im wirtschaftlichen Optimum.

15

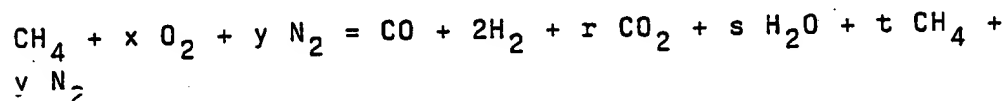
Der mit Restsauerstoff verunreinigte Stickstoff wird über eine Gaszuführung 14 einem Wärmetauscher 11 und dem mit dem Katalysator gefüllten beheizten Reaktor 12 zugeführt. Der Wärmetauscher 11 ist im Wärmebehand-  
20 lungsofen 13 an geeigneter Stelle angeordnet und dient zur Vorwärmung des verunreinigten Stickstoffes, um die Durchsatzleistung des Reaktors 12 zu steigern.

Der Reaktor 12 ist in Fig. 1 neben dem Wärmebehand-  
25 lungsofen 13 installiert. Das aus dem Katalysator mit den aktiven Komponenten Nickel, Platin, Palladium oder Rhodium bestehende Reaktorbett wird indirekt elektrisch (Q zu) oder durch einen Brenner auf die gewünschte Prozeßtemperatur von 600 bis 1.000 °C geregelt beheizt.  
30 Der für die endotherme Umwandlung verfügbare Kohlenwasserstoff, wie z.B. Erdgas (Methan) oder Propan, Butan, Stadtgas bzw. Heizöl, wird vor Eintritt in den Reaktor 12 in dem für die Reaktion notwendigen Verhältnis mit dem mit Sauerstoff verunreinigten Stickstoff  
35 gemischt und das Gasgemisch dem Reaktor 12 zugeführt.



- 7 -

- Die durch Zuführung von Energie aufrechterhaltene endotherme katalytische Umwandlung des Sauerstoffes mittels Kohlenwasserstoffen beispielsweise mittels Methan verläuft theoretisch in dem Reaktor 12 bei dem
- 5 für diese Reaktion notwendigen Sauerstofffaktor von  $0,1 < \lambda < 0,3$  wie folgt ab:



10

für  $\lambda = 0,25$  d.h.  $x = \frac{1}{2}$  ist  $r$  und  $s = 0$ ;  $t = 0$

für  $\lambda > 0,25$  d.h.  $x > \frac{1}{2}$  ist  $r$  und  $s > 0$ ;  $t = 0$

für  $\lambda < 0,25$  d.h.  $x < \frac{1}{2}$  ist  $r$  und  $s = 0$ ;  $t > 0$

- 15 Im Temperaturbereich zwischen  $900 < T \text{ } ^\circ\text{C} < 1.000$  und bei Sauerstoffgehalten von 3 Vol.% im Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und einem Sauerstofffaktor von  $\lambda = 0,25$  entsteht durch die Reaktion ein qualitativ hochwertiges Schutzgas mit
- 20 12 %  $\text{H}_2$ , 5 %  $\text{CO}$ , 0,01 %  $\text{CO}_2$ , 0,9 %  $\text{CH}_4$ , 7 vpm  $\text{O}_2$  und einem Taupunkt von  $-25 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt und Taupunkt schwanken nur geringfügig, weil die Reaktionstemperatur optimal ist. Dieses Schutzgas wird z.B. zum Kohlungs-
- neutralglühen eingesetzt.

- 25 Im Temperaturbereich von  $600 \text{ } ^\circ\text{C}$  und variablen Sauerstoffgehalten im Stickstoff bis 5 Vol.% und einem Sauerstofffaktor von  $\lambda = 0,25$  entsteht ein Schutzgas mit  $1 < \text{H}_2 \text{ Vol.}\% < 12$ ;  $0,1 < \text{CO Vol.}\% < 4$ ;  $0,2 < \text{CO}_2 \text{ Vol.}\% < 1,9$  und einem Taupunkt  $+12 < \text{TP } ^\circ\text{C} < +19$ .

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der maximale Sauerstoffgehalt  $< 10 \text{ vpm}$  im Schutzgas. Der Taupunkt ist zwischen  $-32 < \text{TP } ^\circ\text{C} < +18$  und die Kohlendioxidkonzentration ( $\text{CO}_2$ ) zwischen  $0,001 < x \text{ CO}_2 \text{ Vol.}\% < 1,2$  einstellbar, jeweils in Abhängigkeit von der

35 Temperatur und dem Sauerstofffaktor.

Bei einem Sauerstofffaktor von ca.  $0,1 \leq \lambda \leq 0,25$  liegt Restmethan aufgrund des Sauerstoffmangels vor. Dieser Sauerstoffmangel kann bei einer Druckwechsel-adsorptionsanlage auch durch die Reduzierung der Durchsatzleistung eingestellt werden, so daß eine Methanregelung nicht unbedingt erforderlich ist.

Dabei werden niedrigere  $H_2$ - und CO-Konzentrationen durch die niedrigeren Sauerstoffgehalte im Stickstoff bei konstantem Sauerstofffaktor  $\lambda$  erreicht. Niedrigere  $H_2$ - und CO-Konzentrationen im Schutzgas werden vorteilhaft beim Blankglühen benötigt. Höhere  $H_2$ - und CO-Konzentrationen, wie sie zum Kohlungsneutralglühen erforderlich sind, werden durch höhere Sauerstoffgehalte im Stickstoff bei konstantem Sauerstofffaktor ermöglicht und durch zusätzliche Zumischung von Luft in dem verunreinigten Stickstoff erreicht.

In den Figuren 2 und 3 ist gemäß weiteren Ausführungsbeispielen der Erfindung der mit dem Katalysator gefüllte Reaktor 12 in den Wärmebehandlungsöfen 13 integriert. In Figur 2 wird der Reaktor 12 durch einen Brenner auf die gewünschte Prozeßtemperatur von 600 bis 1.000 °C geregelt beheizt. Figur 3 zeigt eine Ausführungsform bei dem ein oder mehrere Reaktoren 12, 12.1, 12.2, 12.3 in den Wärmebehandlungsöfen 13 integriert sind. Die Beheizung erfolgt ausschließlich durch den Wärmebehandlungsöfen 13 (Ofenheizung), wobei die maximale Prozeßtemperatur im Reaktor 12 durch die Ofentemperatur vorgegeben wird.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schutz- oder Reaktionsgases für die Wärmebehandlung von Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas mit Sauerstoff verunreinigter Stickstoff ist und der Sauerstoff in einem Reaktor (12) durch eine endotherme katalytische Umwandlung mittels Kohlenwasserstoffen in CO und H<sub>2</sub> umgesetzt wird.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Sauerstoff verunreinigte Stickstoff mittels einer Membran- oder Druckwechseladsorptions-Stickstoff-Erzeugungsanlage mit Sauerstoffgehalten zwischen  $0,1 < X_{O_2} \text{ (Vol.\%)} < 5$  hergestellt wird.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt vorzugsweise durch Zumischen von Luft erhöht wird.  
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der katalytischen Umwandlung der mit Sauerstoff verunreinigte Stickstoff und die Kohlenwasserstoffe die aktiven Komponenten Nickel, Platin, Palladium und / oder Rhodium durchströmen und die Reaktion zwischen dem Sauerstoff und den Kohlenwasserstoffen durch Zuführung von thermischer Energie aufrechterhalten wird.  
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem mit Sauerstoff verunreinigten Stickstoff als Kohlenwasserstoffe Erdgas (Methan), Propan, Butan,  
25

Stadtgas oder Heizöl zugemischt werden.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
bei der katalytischen Umwandlung eine Prozeßtem-  
peratur im Reaktor (12) zwischen  $600 < T \text{ } ^\circ\text{C}$   
< 1.000 eingestellt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
bei der katalytischen Umwandlung von Sauerstoff und  
Erdgas (Methan) ein Sauerstofffaktor  $0,1 < \lambda < 0,3$   
eingestellt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
zur Erzeugung von Methan im Schutzgas der Sauer-  
stofffaktor  $\lambda < 0,25$  eingestellt wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Methanmenge dem gemessenen Sauerstoffgehalt  
im Stickstoff bei variabel einstellbarem Sauer-  
stofffaktor nachgeregelt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
bei maximalem Sauerstoffgehalt  $< 10 \text{ vpm}$  im Schutz-  
oder Reaktionsgas der Taupunkt zwischen  $- 32 \text{ } ^\circ\text{C} <$   
30  $\text{TP} < + 18 \text{ } ^\circ\text{C}$  und die Kohlendioxidkonzentration  
zwischen  $0,001 < \text{XCO}_2 \text{ (Vol.\%)} < 1,2$  eingestellt  
wird.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
im Temperaturbereich  $900 < T^\circ\text{C} < 1.000$ , einer

- 11 -

5 O<sub>2</sub>-Konzentration von 3 Vol.% im verunreinigten N<sub>2</sub> und einem Sauerstofffaktor  $\lambda = 0,25$  ein qualitativ hochwertiges Schutzgas mit ca. 12 % H<sub>2</sub>, 5 % CO, 0,01 % CO<sub>2</sub>, 0,9 % CH<sub>4</sub>, 7 vpm O<sub>2</sub> und - 25 °C Taupunkt entsteht.

10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß höhere CO- und H<sub>2</sub>-Anteile durch höhere O<sub>2</sub>-Gehalte im Stickstoff bei konstantem Sauerstofffaktor  $\lambda$  erreicht werden.

15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß niedrigere H<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen durch niedrigere O<sub>2</sub>-Gehalte im Stickstoff bei konstanter Sauerstoffzahl erreicht werden.

20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei Prozeßtemperaturen von 600 °C und Sauerstoffgehalten im Stickstoff bis 5 Vol.% ein für das Glühen von Buntmetallen geeignetes Schutzgas mit  
25 1 < H<sub>2</sub> Vol.% < 12; 0,1 < CO Vol.% < 4; 0,2 < CO<sub>2</sub> Vol.% < 1,9; + 12 < TP °C < + 19 entsteht.

30 15. Vorrichtung zum Herstellen eines Schutz- oder Reaktionsgases für Wärmebehandlungsöfen von Metallen, gekennzeichnet durch eine Druckwechseladsorptions- oder Membrananlage (10) die über eine Gaszuführung (14) mit einem beheizten katalytischen Reaktor (12) verbunden ist.

35 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß

- 12 -

dem Reaktor (12) eine Zusatzbeheizung zugeordnet ist und / oder der Reaktor (12) mit der Heizung des Wärmebehandlungssofens (13) verbunden ist.

- 5 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Komponenten des Katalysators Nickel, Platin, Palladium und / oder Rhodium sind.
- 10 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Druckwechseladsorptions- oder Membrananlage (10) und dem Reaktor (12) ein Wärmetauscher (11) zwischengeschaltet ist.

1 / 3

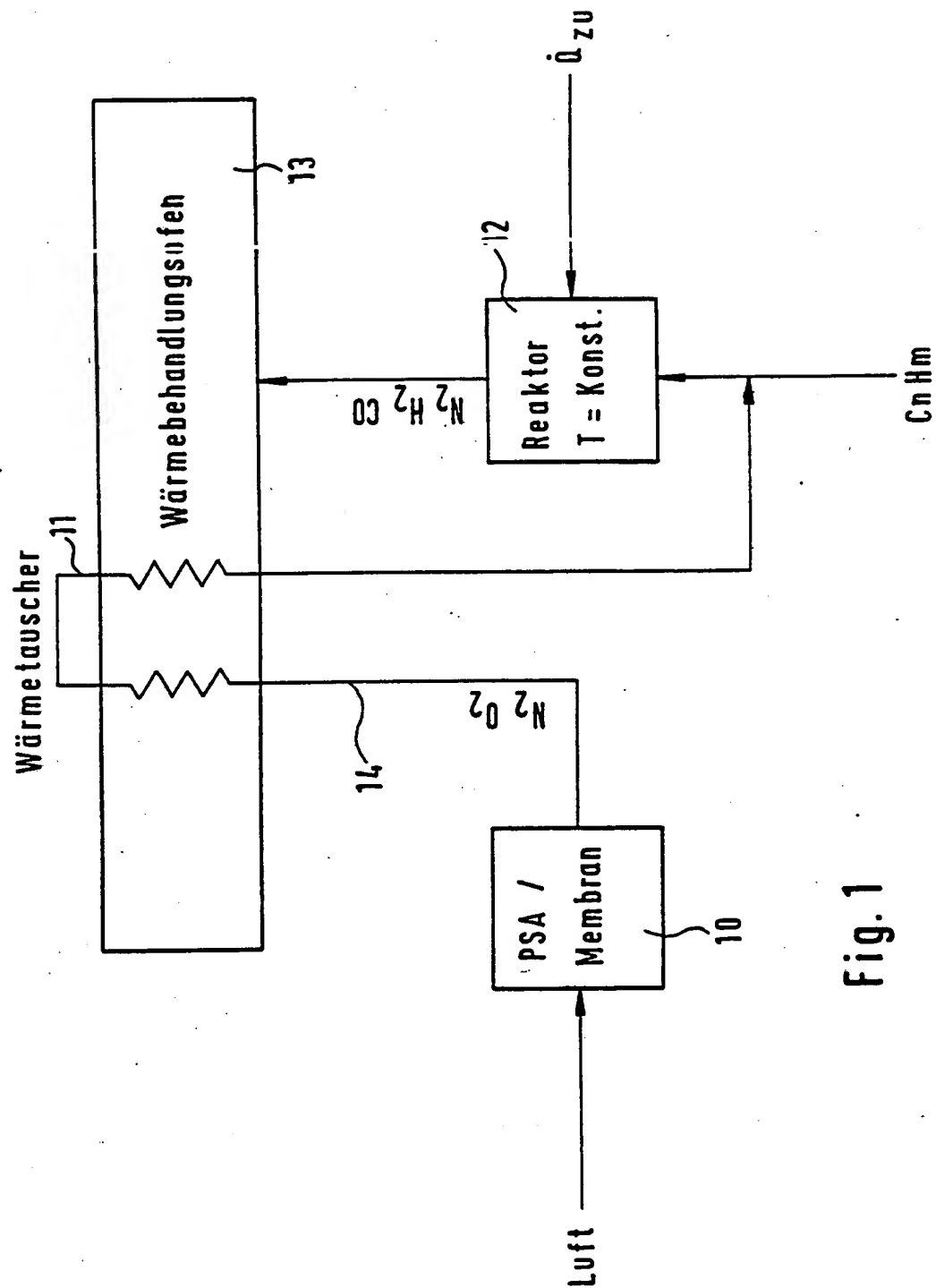


Fig. 1

2 / 3

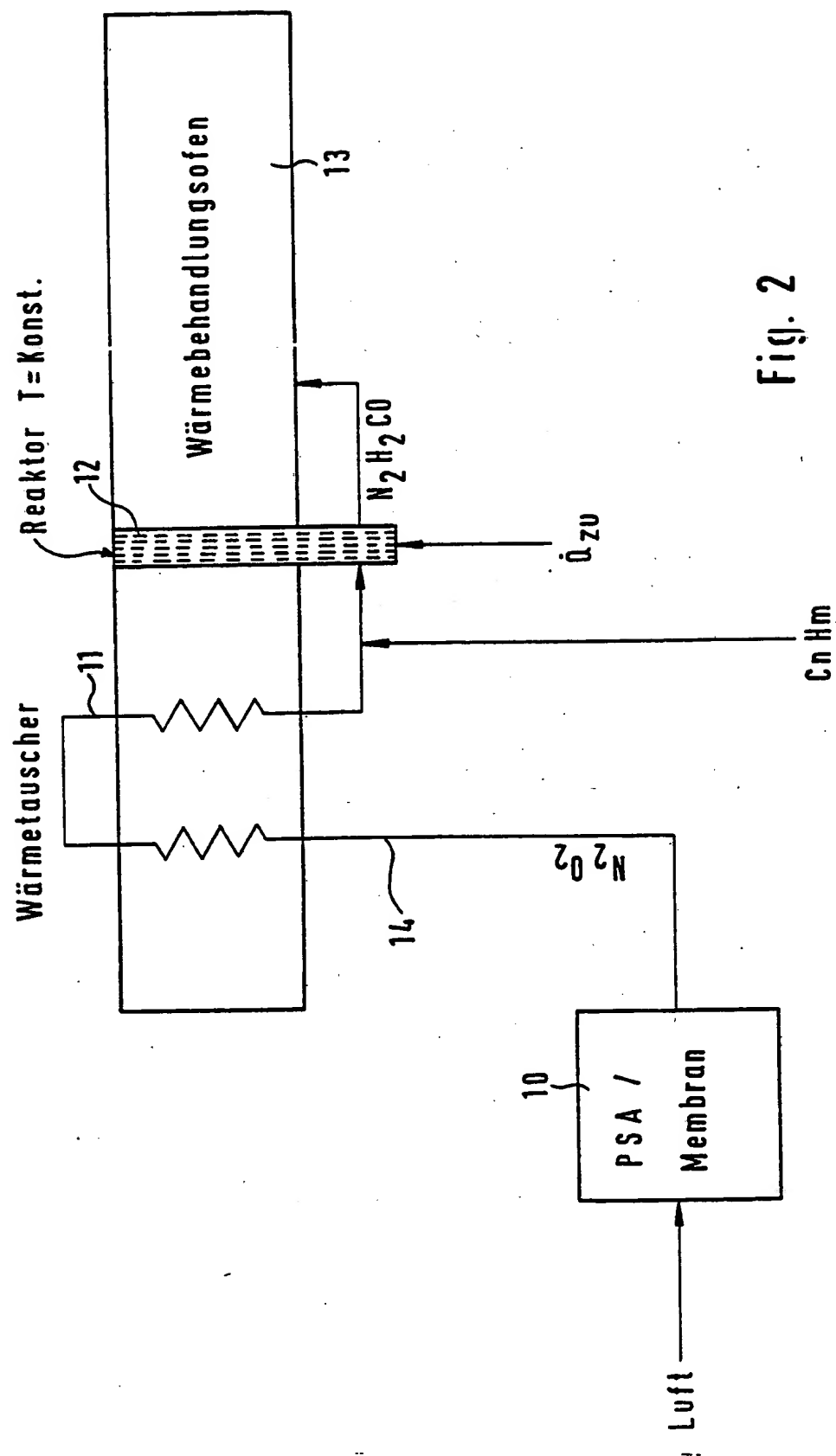


Fig. 2



3 / 3

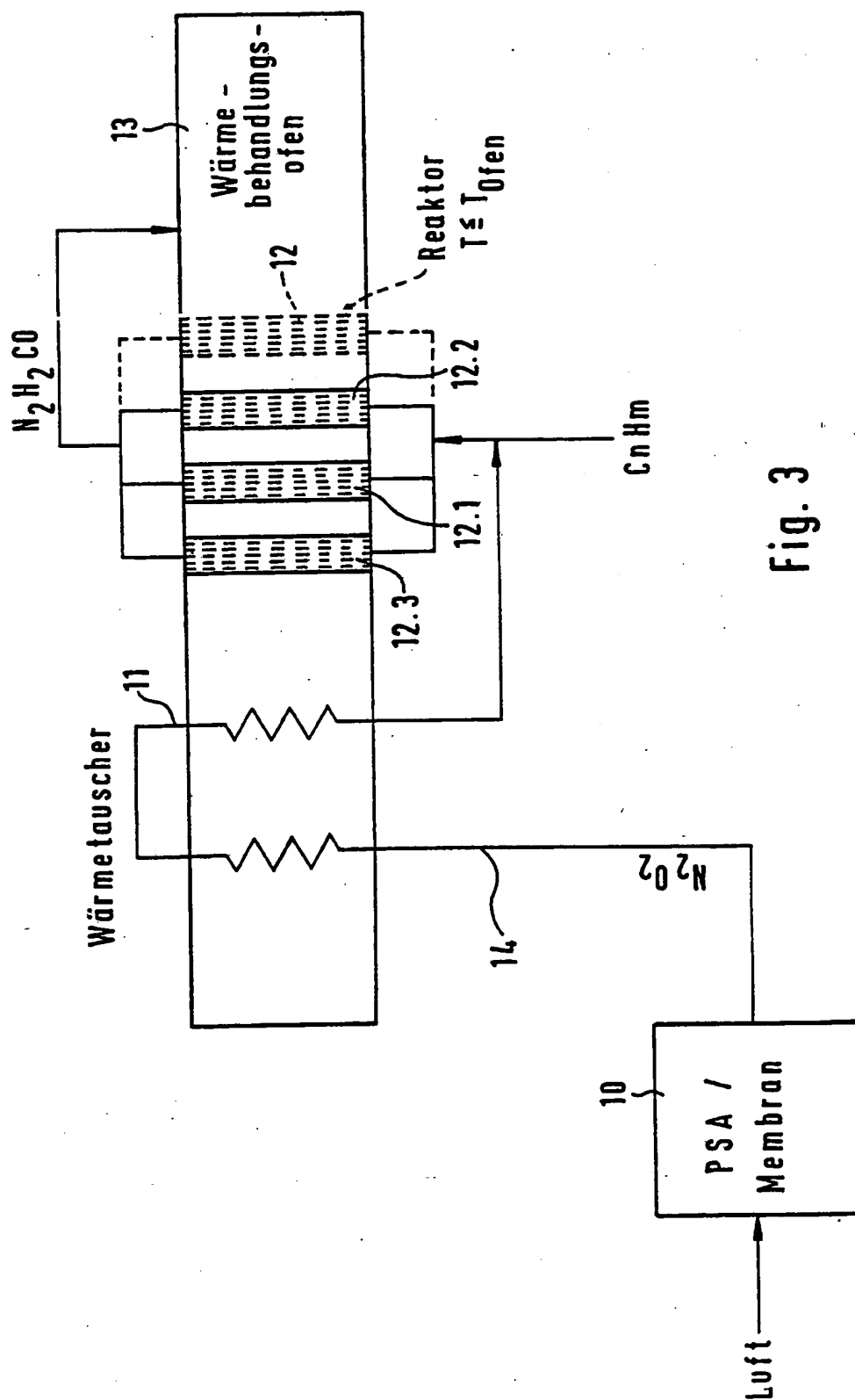


Fig. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00749

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> C21D1/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> C01B ; C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	METALS SCIENCE AND HEAT TREATMENT vol. 20, No. 5/6, June 1978, NEW YORK (US) pages 377 - 381 V.B. SKALAKALSKII ET AL. 'Commercial nitrogen - the basis for a universal controlled atmosphere.' see the whole document	1,3-17
Y	* idem *	2
Y	EP,A,0 406 047 (L'AIR LIQUIDE) 2 January 1991 see page 2, line 47 - page 3, line 10; claims 1,2	2
	./.	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 1993 (14.07.93)

Date of mailing of the international search report

31 July 1993 (31.07.93)

Name and mailing address of the ISA/  
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00749

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT vol. 30, No. 5/6, 1988 NEW YORK (US) pages 408 - 414 N.A. TITOV 'Carbon potential and composition of a neutral controlled atmosphere produced from methane and a nitrogen -oxygen mixture.'	
A	DE,A,2 822 048 (LOI INDUSTRIE OFENANLAGEN) 22 November 1979	
P,X	EP,A,0 482 992 (L'AIR LIQUIDE) 29 April 1992 see the whole document	1-8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300749  
SA 72521

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

14/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0406047	02-01-91	FR-A- 2649123	04-01-91
		CA-A- 2020077	31-12-90
		JP-A- 3047914	28-02-91
		US-A- 5069728	03-12-91
DE-A-2822048	22-11-79	None	
EP-A-0482992	29-04-92	FR-A- 2668584	30-04-92
		AU-A- 8671591	30-04-92
		CA-A- 2054036	27-04-92

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00749

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C21D1/76		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C01B ; C21D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	METALS SCIENCE AND HEAT TREATMENT Bd. 20, Nr. 5/6, Juni 1978, NEW YORK (US) Seiten 377 - 381 V.B. SKALAKALSKII ET AL. 'Commercial nitrogen - the basis for a universal controlled atmosphere.' siehe das ganze Dokument	1,3-17
Y	* idem *	2
Y	EP,A,0 406 047 (L'AIR LIQUIDE) 2. Januar 1991 siehe Seite 2, Zeile 47 - Seite 3, Zeile 10; Ansprüche 1,2	2
	---	
	-/-	
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. JULI 1993		31. 07. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUR PAISCHES PATENTAMT		ZALM W.E.

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT Bd. 30, Nr. 5/6, 1988, NEW YORK (US) Seiten 408 - 414 N.A. TITOV 'Carbon potential and composition of a neutral controlled atmosphere produced from methane and a nitrogen -oxygen mixture.' ---	
A	DE,A,2 822 048 (LOI INDUSTRIEOFENANLAGEN) 22. November 1979 ---	
P,X	EP,A,0 482 992 (L'AIR LIQUIDE) 29. April 1992 siehe das ganze Dokument -----	1-8

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300749  
SA 72521

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0406047	02-01-91	FR-A- 2649123 CA-A- 2020077 JP-A- 3047914 US-A- 5069728	04-01-91 31-12-90 28-02-91 03-12-91
DE-A-2822048	22-11-79	Keine	
EP-A-0482992	29-04-92	FR-A- 2668584 AU-A- 8671591 CA-A- 2054036	30-04-92 30-04-92 27-04-92

EPO FORM P0073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82